

JP 9-40670

AN 1997:264614 CAPLUS  
 DN 126:239695  
 TI UV-curable **epoxy** resin compositions and coatings with good  
 adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability  
 IN Yamamoto, Susumu; Ootomo, Ryosuke; Umezawa, Mitsuo; Kikuchi, Akira  
 PA Toyo Ink Mfg Co, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-68  
 ICS C08L063-00; C09D163-00  
 CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 Section cross-reference(s): 37

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 09040760	A2	19970210	JP 1995-232173	19950911
PRAI	JP 1995-126180		19950525		

AB Title compns., useful as coatings, contain liq. **epoxy** compds.  
 100, **cationic** photopolyymm. **initiators** 0.5-30, and  
**petroleum resins**, **terpene** resins, and/or  
**rosins** 3-100 parts. Thus, UVR 6110 (3,4-  
**epoxycyclohexylmethyl** 3,4-**epoxycyclohexylcarboxylate**)  
 100, UVI 6990 (initiator) 6, YS Polyster T 145 (**terpene**-phenol  
 copolymer) 30, and L 7604 (surfactant) 1 parts were mixed to prep. a  
 coating, which was applied to a PET film-laminated steel plate and cured  
 by UV to show good adhesion, pencil hardness H, and impact, solvent, and  
 retort resistance.

ST **epoxy** resin coating UV curable; film adhesion **epoxy**  
 resin coating; metal adhesion **epoxy** resin coating; hardness  
**epoxy** resin coating curable

IT **Petroleum resins**

**Rosin**

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material  
 use); USES (Uses)

(UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good  
adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT **Epoxy** resins, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or  
 engineered material use); USES (Uses)

(UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good  
 adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT Coating materials

(UV-curable; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with  
 good adhesion with plastic films and metals, hardness, and  
 processability)

IT Polymerization **catalysts**

Polymerization **catalysts**

(**cationic**, photochem.; UV-curable **epoxy** resin  
 compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals,  
 hardness, and processability)

IT Polyesters, uses

Polyesters, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(films; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good  
 adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT Resin acids

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material

use); USES (Uses)  
(hydrogenated, esters with pentaerythritol; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT Polymerization catalysts  
Polymerization catalysts  
(photochem., radical; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT Ketones, uses  
**Terpenes**, uses  
RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(polymers; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT 70852-73-2, Nikanol HP 120 71567-50-5, SK 101551-11-5, YS Polyster T 145  
RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT 25068-38-6 25085-98-7, UVR 6110 40220-08-4, Aronix M 315 87605-70-7 144376-95-4, Celloxide 2085 180513-67-1, PPZ-N 1000  
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT 7429-90-5, Aluminum, uses  
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT 25038-59-9, uses  
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(films; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

IT 947-19-3, Irgacure 184 7473-98-5, Darocur 1173 104558-95-4, UVI 6990  
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(initiators; UV-curable **epoxy** resin compns. as coatings with good adhesion with plastic films and metals, hardness, and processability)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40760

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)IntCl <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	N L E		C 0 8 G 59/68	N L E
C 0 8 L 63/00	N J R		C 0 8 L 63/00	N J R
C 0 9 D 163/00	P K B		C 0 9 D 163/00	P K B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-232173  
(22)出願日 平成7年(1995)9月11日  
(31)優先権主張番号 特願平7-126180  
(32)優先日 平7(1995)5月25日  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72)発明者 山本 遼  
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内  
(72)発明者 大友 良介  
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内  
(72)発明者 梅沢 三雄  
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物およびこれを含む被覆剤

(57)【要約】

【課題】プラスチックフィルムおよび金属に対する優れた密着性、塗膜硬度、加工性を有する塗膜を与える紫外線硬化型樹脂組成物、およびプラスチックフィルムおよび金属に対し優れた密着性を有するとともに、表面硬度、加工性、耐溶剤性、耐レトルト性も良好な被覆剤の提供。

【解決手段】(A)常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対し、(B)光カチオン重合開始剤を0.5〜30重量部、(C)石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を3〜100重量部含有する紫外線硬化型樹脂組成物、および該紫外線硬化型樹脂組成物を含む被覆剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対し、(B) 光カチオン重合開始剤を0.5～30重量部、(C) 石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を3～100重量部含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】常温で液体のエポキシ化合物が、脂環式エポキシ化合物を少なくとも50重量%含有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】石油樹脂がケトンホルムアルデヒド樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】石油樹脂がキシレンホルムアルデヒド樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】必須成分としてさらに、(D) アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式および/または無機環式化合物を(A) 100重量部に対し5～100重量部、および(E) 光ラジカル開始剤を(D) 100重量部に対し1～15重量部含有することを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】請求項1ないし5いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物を含む被覆剤。

【請求項7】ポリエステルフィルム被覆剤用缶の被覆用途であることを特徴とする請求項6記載の被覆剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射によって硬化する樹脂組成物に関し、特にポリエステルフィルム被覆剤用缶用の被覆剤として有用な紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】紫外線の照射により短時間で架橋硬化する樹脂組成物は、これまでカチオン系開始剤とエポキシ樹脂を用いたカチオン重合系組成物と、ラジカル系開始剤と不飽和樹脂を用いたラジカル重合系組成物が主であった。カチオン重合系紫外線硬化型樹脂組成物としては、従来より様々なエポキシ化合物を単独で、または2種類以上を組み合わせて使用し、得られる硬化塗膜の物性を向上させるべく検討がおこなわれてきているものの、密着性、加工性、塗膜硬度は十分には得られていない。

【0003】上記のカチオン重合系紫外線硬化型樹脂組成物の欠点を克服するため、さらにラジカル重合性物質と光ラジカル開始剤を添加することにより、カチオン重合とラジカル重合を同時に行わせる手法が従来より検討されてきているが、得られる硬化塗膜の密着性、加工性、塗膜硬度はなお満足すべきものではない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プラスチックフィルムおよび金属に対する優れた密着性、塗膜硬度、加工性を有する塗膜を与える紫外線硬化型樹脂組成物の提供にある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対し、(B) 光カチオン重合開始剤を0.5～30重量部、(C) 石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を3～100重量部含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。本発明は、また、必須成分としてさらに(D) アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式および/または無機環式化合物を(A) 100重量部に対し5～100重量部、および(E) 光ラジカル開始剤を(D) 100重量部に対し1～15重量部含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。本発明は、さらに、上記紫外線硬化型樹脂組成物を含む被覆剤を提供する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

(A) 常温で液体のエポキシ化合物は、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物であり、従来公知の脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物を必要とする性能に応じて単独あるいは混合して使用することができるが、紫外線による硬化性の速さから、脂環式エポキシ化合物を少なくとも50重量%含有することが特に好ましい。脂環式エポキシ化合物としては、シクロヘキセンオキサイドあるいはシクロペンテンオキサイドをその分子構造中に含有するものが好適に用いられる。

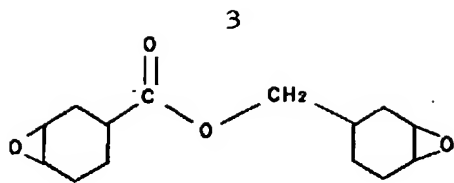
【0007】脂環式エポキシ化合物の具体例を以下に挙げる。

## 【化1】

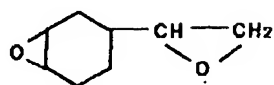
(3)

特開平9-40760

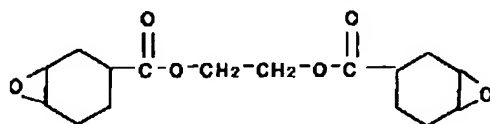
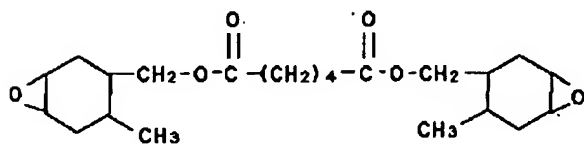
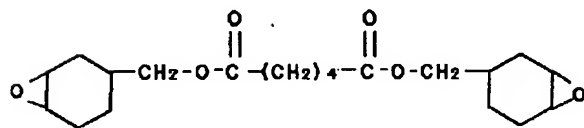
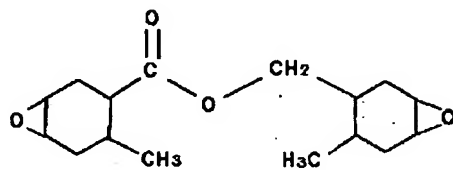
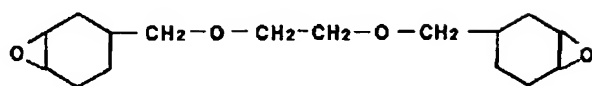
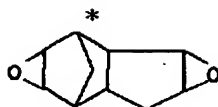
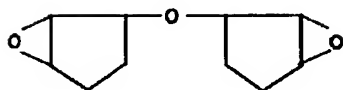
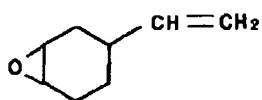
4



\*【0008】  
【化2】



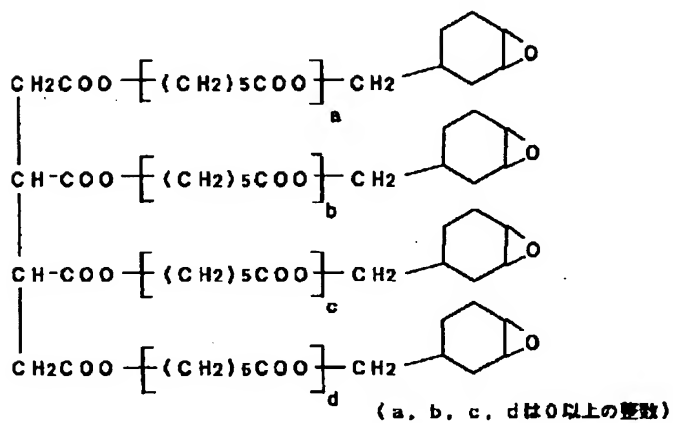
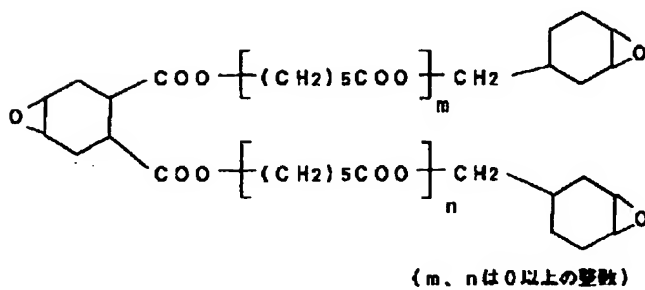
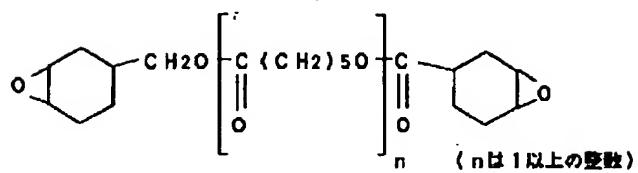
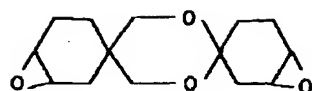
10



【0009】

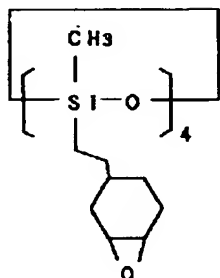
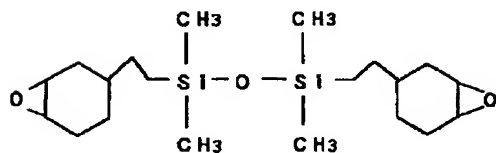
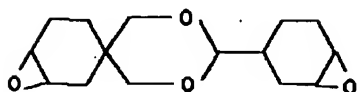
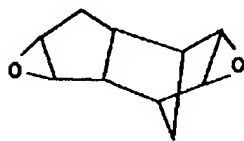
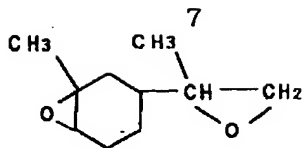
※50※【化3】

5



【0010】

【化4】



【0011】脂肪族エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。芳香族エポキシ化合物としては、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0012】(B) 光カチオン重合開始剤は、紫外線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤であり、(A) 常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは2~20重量部の範囲で配合される。この範囲で配合することにより、プラスチックフィルムおよび金属に対する密着性、塗膜硬度、加工性の良好な硬化塗膜を得ることができる。(B) 光カチオン重合開始剤としては、アリールジアゾニウム塩(例えば、PP-33(旭電化工業社製))、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩(例えば、FC-509(3M社製))、UVE1014(G. E. 社製)、UVI-6974、UVI-6

970、UVI-6990、UVI-6950(ユニオン・カーバイド社製)、SP-170、SP-150(旭電化工業社製)、アレンーイオン錯体(例えば、CG-24-61(チバガイギー社製))が挙げられる。

【0013】(C) 石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂は、本発明の組成物中において、単独または2種類以上を併せて用いることができ、(A) 常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対し3~100重量部、好ましくは5~80重量部の配合量で使用される。3重量部未満では塗膜の密着性、加工性、硬度が十分ではなく、100重量部を越えると塗膜の紫外線硬化性が低下する。

【0014】石油樹脂は、石油系不飽和炭化水素を直接原料とし、触媒を用いて加熱重合したり、他の原料と化学反応させて得られる樹脂の総称であり、芳香族系および脂肪族系のどちらでも本発明に用いることができる。石油樹脂としては、芳香族および/または脂肪族ケトンとホルムアルデヒドの付加縮合により得られるケトンホルムアルデヒド樹脂およびその水素添加体、イソシアネート変性体などの誘導体が好適に用いられ、例えばSyntheticresin AP、Syntheticresin SK、Syntheticresin BL1201(ヒュルス社製)が挙げられる。また、メタキシレンとホルムアルデヒドの付加縮合により得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂およびメシチレン、フェノールなどにより変性されたその誘導体も好適に用いられ、例えばニカノール(三菱ガス化学製)が挙げられる。

【0015】テルペン系樹脂は、生松脂、クラフトパルプ、松根チップから得られるテレピン油を原料とする樹脂の総称であり、その誘導体も含む。テルペン系樹脂としては、テルペン重合体、芳香族変性テルペン重合体、テルペン系水素添加樹脂、テルペンフェノール共重合体等が好適に用いられ、例えばYSレジソ、クリアロン、YSポリスター、マイティエース(ヤスハラケミカル製)が挙げられる。

【0016】ロジン系樹脂は、生松脂、松根チップを水蒸気蒸留、溶剤抽出した残分を原料とする樹脂の総称であり、その誘導体も含む。ロジン系樹脂としてはロジンエステル、水素添加ロジン、水素添加ロジンエステル、重合ロジン、フェノール変性ロジンエステル等が好適に用いられ、例えばエステルガム、ステベライト、ペンタリン、ステベライトエステル(理化ハーキュレス製)が挙げられる。

【0017】上記(A)、(B)、(C)成分より得られる紫外線硬化型樹脂組成物は、プラスチックフィルムおよび金属に対する優れた密着性、加工性、塗膜硬度を有するが、さらに必須成分として以下に説明する(D)および(E)成分を加えることにより、得られる塗膜硬

度をさらに向上することができる。

【0018】(D) アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式および/または無機環式化合物は、本発明の組成物中において、単独または2種類以上を併せて用いることができ、(A) 常温で液体のエポキシ化合物100重量部に対し5~100重量部、好ましくは10~70重量部の配合量で使用される。5重量部未満では塗膜硬度の向上効果が得られず、100重量部を越えると密着性、加工性を低下させる。該化合物は、紫外線照射によりラジカルを発生する物質と共存させ紫外線を照射することにより、容易に高分子化または架橋して塗膜を形成することができる。

【0019】アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式化合物は、分子中に複素環と、ラジカル重合性基として少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を併せ持つ化合物である。ここでいう複素環とは、環を構成する元素が炭素原子だけではなく、酸素、硫黄、窒素、リン、砒素などを環内に含むものをいう。アクリロイル基および/またはメタクリロイル基は、複素環に直接結合していてもよいし、他の任意の基を介して間接的に結合していてもよい。アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式化合物としては、イソシアヌル環を有する化合物が好適に用いられる。イソシアヌル環を有する化合物としては、イソシアヌルアクリレート、イソシアヌルメタクリレート（例えば、アロニックスM-215、M-315、M-325（東亜合成化学工業社製））が挙げられる。

【0020】アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する無機環式化合物は、分子中に無機環と、ラジカル重合性基として少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を併せ持つ化合物である。ここでいう無機環とは、環を構成する元素として炭素原子を含まず、酸素、硫黄、窒素、リン、砒素などの無機元素のみから構成される環をいう。アクリロイル基および/またはメタクリロイル基は、無機環に直接結合していてもよいし、他の任意の基を介して間接的に結合していてもよい。アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する無機環式化合物としては、ホスファゼン環を有する化合物が好適に用いられる。ホスファゼン環を有する化合物としては、ホスファゼン系硬化性樹脂（例えば、PPZ-N1000、PPZ-N2000（出光石油化学社製））が挙げられる。

【0021】(E) 光ラジカル重合開始剤は、紫外線照射によりラジカル重合を開始させる物質を放出する開始剤であり、(D) アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を有する複素環式および/または無機環式化合物100重量部に対して1~15重量部、好ましくは\*

\* 3~10重量部の範囲で配合される。この範囲で配合することにより、プラスチックフィルムおよび金属に対する密着性、塗膜硬度、加工性の良好な硬化塗膜を得ることができる。(E) 光ラジカル重合開始剤は、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系に代表される自己開裂型のものと、ベンゾフェノン系、ベンジル系、チオキサントン系に代表される水素引き抜き型のものに大別される。

【0022】自己開裂型の開始剤としては、例えばイルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-184（チバガイギー社製）、KAYACURE BDMK（日本化薬社製）、ダロキュア-1173（メルク社製）等が挙げられる。水素引き抜き型の開始剤としては、例えばKAYACURE BP-100、KAYACURE DETX-S（日本化薬社製）、イルガキュア-651（チバガイギー社製）、ベンジル（黒金化成製）等が挙げられる。

【0023】本発明の上記(A)~(C)成分、または(A)~(E)成分を含有する紫外線硬化型樹脂組成物に、目的を損なわない範囲で有機または無機顔料、体質顔料、消泡剤、レベリング剤、滑り剤、反応性または非反応性希釈剤等の塗料用添加剤を配合することにより、被覆剤が得られる。

【0024】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物およびこれを含む被覆剤は、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略す。）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ナイロンフィルム、塩化ビニルフィルム、塩化ビニリデンフィルム等のプラスチックフィルム、鉄、アルミニウム、メッキ鋼板、ティンフリースチール、ステンレススチール等の金属の表面に通常の塗装法、例えばロールコート、グラビアコート、グラビアオフセットコート、カーテンフローコート、リバースコート、スクリーン印刷、スプレーおよび浸漬法で塗装することができる。硬化塗膜の膜厚は用途により異なるが、0.5~50μ程度、好ましくは1~20μ程度の範囲が適当である。

【0025】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物およびこれを含む被覆剤を硬化させるための光源としては、通常、200~450nmの範囲の波長の光を含む光源、例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、キセノン灯、カーボンアーク灯などを使用することができる。

【0026】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中で部および%とあるのは、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

【実施例1】

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

100部



11	12
(ユニオン・カーバイド社製「UVR-6110」)	
光カチオン重合開始剤	6部
(ユニオン・カーバイド社製「UVI-6990」)	
テルペンフェノール共重合体	30部
(ヤスハラケミカル製「YSポリスター-T-145」)	
界面活性剤(日本ユニカー社製「L-7604」)	1部
を混合して攪拌し、塗料1を作製した。これを厚さ30 * $\mu\text{m}$ のアルミニウム板上にそれぞれ膜厚7 $\mu\text{m}$ となるよ	
0 $\mu\text{m}$ のティンフリースチール板に100 $\mu\text{m}$ のPET うに塗布し、80W/cmの高圧水銀灯1灯下を10m	
フィルムをラミネートした素材(以下、「PET/TF /minの速度で通過させ、塗膜を硬化させた。	
S」と略す。)のPETフィルム上、および厚さ300*10 【0027】〔実施例2〕	
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロ	
ヘキシルカルボキシレート	70部
(ユニオン・カーバイド社製「UVR-6110」)	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	30部
(油化シェルエポキシ社製「エピコート828」)	
光カチオン重合開始剤	6部
(ユニオン・カーバイド社製「UVI-6990」)	
ケトンホルムアルデヒド樹脂	20部
(ヒュルス社製「Synthetic resin SK」)	
界面活性剤(日本ユニカー社製「L-7604」)	1部
を混合して攪拌し、塗料2を作製した。これを実施例1 ※【0028】〔実施例3〕	
と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。 ※	
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロ	
ヘキシルカルボキシレート	90部
(ユニオン・カーバイド社製「UVR-6110」)	
$\epsilon$ -カプロラクトン変性2官能脂環式エポキシ樹脂	10部
(ダイセル化学工業製「セロキサイド2085」)	
光カチオン重合開始剤	6部
(ユニオン・カーバイド社製「UVI-6990」)	
キシレンホルムアルデヒド樹脂誘導体	25部
(三菱ガス化学製「ニカノールHP-120」)	
界面活性剤(日本ユニカー社製「L-7604」)	1部
を混合して攪拌し、塗料3を作製した。これを実施例1 ★「ベンタリンH」を用いた以外は、実施例1と同様に	
と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。 して塗料4を作製した。これを実施例1と同様の方法に	
【0029】〔実施例4〕テルペンフェノール共重合体 より塗布し、塗膜を硬化させた。	
の代わりに、ロジン樹脂誘導体(理化ハーキュレス製 ★ 【0030】〔実施例5〕	
ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート	90部
(ユニオン・カーバイド社製「UVR-6199」)	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	10部
(油化シェルエポキシ社製「エピコート828」)	
光カチオン重合開始剤	6部
(ユニオン・カーバイド社製「UVI-6990」)	
ロジン樹脂誘導体(理化ハーキュレス製「ベンタリンH」)	30部
界面活性剤(日本ユニカー社製「L-7604」)	1部
を混合して攪拌し、塗料5を作製した。これを実施例1 ☆開始剤(メルク社製「ダロキア-1173」)1部を	
と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。 加え、混合、攪拌し、塗料6を作製した。これを実施例	
【0031】〔実施例6〕実施例1で得られた塗料1 1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。	
に、さらに2, 4-ビス(アクリロキシエチル)-6- 【0032】〔実施例7〕実施例2で得られた塗料2	
エタノールイソシアヌレート(東亜合成化学社製「アロ に、さらにトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレ	
ニックスM-215」)15部、および光ラジカル重合☆50 ート(東亜合成化学社製「アロニックスM-315」)	

13

20部、および光ラジカル重合開始剤(チバガイギー社製「イルガキュア-184」)1部を加え、混合、攪拌し、塗料7を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0033】〔実施例8〕実施例3で得られた塗料3に、さらにトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成化学社製「アロニックスM-315」)20部、および光ラジカル重合開始剤(チバガイギー社製「イルガキュア-184」)1部を加え、混合、攪拌し、塗料8を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0034】〔実施例9〕実施例4で得られた塗料4に、さらにホスファゼン系硬化性樹脂(出光石油化学社製「PPZ-N1000」)15部および光ラジカル重合開始剤(チバガイギー社製「イルガキュア-184」)1部を加え、混合、攪拌し、塗料9を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

\*

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート	100部
(ユニオン・カーバイド社製「UVR-6110」)	
光カチオン重合開始剤	9部
(ユニオン・カーバイド社製「UVI-6990」)	
ケトンホルムアルデヒド樹脂	120部
(ヒュルス社製「Synthetic resin SK」)	
界面活性剤(日本ユニカー社製「L-7604」)	2部

を混合して攪拌し、塗料14を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0040】実施例1~9および比較例1~5で得られた塗膜の密着性、鉛筆硬度、加工性、耐溶剤性、耐レトルト性を評価した。結果を表1に示す。なお、評価は以下のようにしておこなった。

(1) 密着性

JIS K5400に基づき、ゴバン目100個、セロハンテープ剥離試験により、塗膜が剥離しなかったゴバン目の数を表示した。

(2) 鉛筆硬度

JIS K5400に基づき、常温で三菱鉛筆「ユニ」にて塗膜が剥離し下地まで達しない最高硬度を表示した。

(3) 加工性

14

\*【0035】〔比較例1〕ケトンホルムアルデヒド樹脂を除いた以外は、実施例2と同様にして塗料10を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0036】〔比較例2〕キシレンホルムアルデヒド樹脂誘導体を除いた以外は、実施例3と同様にして塗料11を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0037】〔比較例3〕テルペンフェノール共重合体を除いた以外は、実施例6と同様にして塗料12を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0038】〔比較例4〕ロジン樹脂誘導体を除いた以外は、実施例9と同様にして塗料13を作製した。これを実施例1と同様の方法により塗布し、塗膜を硬化させた。

【0039】〔比較例5〕

※デュボン衝撃試験機にて1/2インチロッドを使用し、塗膜面の裏側より500gのおもりを高さ50cmから落下させ、塗膜に生じたクラックを目視で評価した。

◎：異常なし。

○：少しくラック発生。

△：多数クラック発生。

×：全面的にクラック発生。

(4) 耐溶剤性

塗膜上をメチルエチルケトン含浸ガーゼで擦ったときに塗膜が溶解剥離した往復回数を表示した。

(5) 耐レトルト性

塗装板を高温高圧の水蒸気中(125℃)で30分処理後の塗膜白化、密着性を評価した。

40 【0041】

※ 【表1】

	基材	密着性	鉛筆硬度	加工性	耐溶剤性	耐熱性
実施例1	PET/TFS	100/100	H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	2H		100<	異常なし
実施例2	PET/TFS	100/100	2H		100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	2H	◎	100<	異常なし
実施例3	PET/TFS	100/100	H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	H	◎	100<	異常なし
実施例4	PET/TFS	100/100	2H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	2H	◎	100<	異常なし
実施例5	PET/TFS	100/100	H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	H	◎	100<	異常なし
実施例6	PET/TFS	100/100	3H	○	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	3H	○	100<	異常なし
実施例7	PET/TFS	100/100	3H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	3H	◎	100<	異常なし
実施例8	PET/TFS	100/100	2H	◎	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	2H	◎	100<	異常なし
実施例9	PET/TFS	100/100	3H	○	100<	異常なし
	7B <sub>2</sub>	100/100	3H	○	100<	異常なし
比較例1	PET/TFS	75/100	HB	△	70	密着異常
	7B <sub>2</sub>	60/100	B	×	60	密着異常
比較例2	PET/TFS	80/100	B	△	50	密着異常
	7B <sub>2</sub>	80/100	B	△	50	密着異常
比較例3	PET/TFS	70/100	F	×	60	塗膜白化、密着異常
	7B <sub>2</sub>	75/100	F	×	60	塗膜白化、密着異常
比較例4	PET/TFS	50/100	F	×	70	塗膜白化、密着異常
	7B <sub>2</sub>	40/100	HB	×	70	塗膜白化、密着異常
比較例5	PET/TFS	5/100	2B	×	5	塗膜白化、密着異常
	7B <sub>2</sub>	5/100	3B	×	5	塗膜白化、密着異常

## 【0042】

【発明の効果】本発明により、ワニス、塗料、インキ等のビヒクルに適した紫外線硬化型樹脂組成物が得られた。本発明の紫外線硬化型樹脂組成物およびこれを含む\*

\*被覆剤は、プラスチックフィルムおよび金属に対し優れた密着性を有するとともに、表面硬度、加工性、耐溶剤性、耐レトルト性も良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 菊池 明

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内